

低交流損失用Nb₃Sn超伝導導体の製造と応用

著者	酒井 修二
号	1762
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/10569

氏				名	さ	か	い	し	ゅ	う	じ
授				位	酒	井		修	二		
学	与	学			博	士	(工	学)	
学	授	与	年	月	平	成	9	年	4	月	9
最	終	の	根	拠	学	位	規	則	第	4	条
			学	法	昭	和	5	0	年	3	月
学	位	論	文	題	大	阪	大	学	工	学	部
論	文	審	査	委	低	交	流	損	失	用	Nb ₃ Sn
				員	の	製	造	と	応	用	超
					主	査	東	北	大	学	教
							東	北	大	学	教
							東	北	大	学	教
											井
											上
											明
											久
											安
											修
											治

論文内容要旨

超伝導材料は、その最大の特徴は電気抵抗が零であることである。超伝導材料には、液体窒素温度（77 K）で超伝導特性を示す酸化物系と液体ヘリウム温度（4.2 K）で超伝導特性を示す金属系の2つに大別されるが現在実用化されているのは後者の金属系超伝導材料である。現在使用されている金属系超伝導材料はNb-Ti合金系とNb₃Sn化合物系の2種類であり、前者は機械的延性に富むが臨界温度が低く、後者は機械的延性に欠けるものの、臨界温度が高く安定性に優れているという特徴を持つ。これらの実用金属系超伝導材料は臨界電流密度が通常の導電材料より100倍以上大きいため、高い磁界を発生するコンパクトな電磁石へ応用されてきた。例えば、MRI磁気共鳴医療診断装置、粒子加速器用偏向電磁石等である。これらの応用は永久電流モードまたは、直流モードで運転されるものが殆どで

ある。

金属系超伝導線材が有している特に磁化履歴損失を主とした交流損失は液体ヘリウムを冷媒として運転する超伝導機器において、エネルギー収支上問題となりその低減が望まれていた。従来の超伝導電磁石が、永久電流または直流モードで運転される機器にのみ応用されてきた理由は、超伝導線材の交流損失が大きいことであった。超伝導化による種々の利点が期待される発電機等の電力機器は、交流運転される機器の割合が多い。従って、超伝導の交流機器への適用のために交流損失の低減が不可欠であった。

更に、パルスモードで運転される超伝導電力貯蔵機器またはトカマク形の核融合炉のセンターソレノイドコイルは各々5または12 T付近の高磁界までパルス状に運転されるためこの導体についても交流損失の低減が望まれている。

このような要求に対して、1985年 P. Dubotsらは、フィラメント直径がサブミクロンでかつ比抵抗の大きいCu-Ni合金を複合させたNb-Ti線材を開発し交流損失を飛躍的に低減させた。

しかし、Nb-Ti線材の場合その臨界温度が低いため安定性に欠けるという欠点を有し信頼性に不安がある。Nb₃Sn線材では1986年久保田らは、サブミクロンのフィラメント径を有する線材を内部錫法で作製したが、交流損失は飛躍的には低減されなかった。

このような現状分析を踏まえ、本研究は、Nb-Ti線材に比べ臨界温度が高く安定性に優れたNb₃Sn線材を対象とし、ブロンズ法をベースとして導体を作製し、その幾何学的構成、Nbコアおよびブロンズ組成、Nb₃Sn生成熟処理条件等の諸因子の検討を行い、特にNb₃Sn導体の低交流損失化を主目的とした。これらの検討結果を基に、高性能導体

の長尺加工性等に関する研究を行った。さらにこれらの研究結果を基礎に高耐歪み性・高安定性・高臨界電流密度特性を同時に満足する高性能Nb₃Sn線材、導体、およびこれらの材料で巻き線された超伝導マグネットの研究開発結果についても言及したものである。

本研究の概要を各章ごとにまとめると、以下の通りである。

1. 第1章「緒論」では、本研究の背景を説明し、さらに本論文の構成を概括した。
2. 第2章「Nbコアに合金元素を添加したブロンズ法Nb₃Sn線材の作製と超伝導特性」では、基本的な超伝導特性である臨界電流、磁化履歴損失等の改善のためにコア周りのブロンズ体積比率を中心とした幾何学的断面構成、Nbコア側への添加合金元素、およびその組成の最適化を安定化銅が外周側に複合されている線材と中心部に複合化されている線材について検討した。中心部に安定化銅が複合されている線材については、特性の向上のために錫メッキによる外周部からの錫拡散についても検討を加えた。この結果次の事項を明らかにした。
 - (a) ブロンズ中のSn濃度を従来の高磁界線材に比べ約2/3の5.0原子%にすることによりNbコア径0.5 μmまで容易に加工が可能となった。
 - (b) Nbコアへ1原子%のZr、Ti、Hf、およびTaを添加した線材を作製し、その交流損失および臨界電流密度特性、および加工性について検討を加え、Ta元素の添加が最も優れていることを明らかにした。合金元素の添加は、純Nbにみられるリボン状変形を抑制し、交流損失を低減させが、Ta以外の合金元素はコアのマルチプルネッキング現象により不均一となり加工性に問題があ

り、Taが最も優れている。

(c) Nb₃Sn生成熱処理条件については、650℃以下の範囲では、臨界電流密度の点からは高い方が、一方磁化履歴損失の点からは低い方が良く逆な傾向をもち両特性のバランスの点からは、575℃が最適である。

(d) 中心部に安定化銅が複合化されている線材に、Snメッキを施し、Nb₃Sn生成と錫拡散を同時に生じさせる熱処理をすることにより、Nb₃Sn生成率の増大と、熱処理後のブロンズのSn濃度の向上により、磁化履歴損失と臨界電流密度特性が向上する。

(e) コア径と超伝導特性、コア周りのブロンズ体積比率と超伝導特性の関係を明らかにさせた。即ち、コア径の現象と共に、磁化履歴損失と臨界電流密度は向上するが、0.9 μm以下のコア径になると近接効果、または、コア間の結合現象により急激に磁化履歴損失は増大する。また、コア周りのブロンズ比は、大きい方が、磁化履歴損失を低減させるが、線材全体での臨界電流密度も劣化させる。作製した線材の中では、磁化履歴損失、臨界電流密度特性の両特性の観点からはブロンズ体積比率は2.5が最適である。

3. 第3章「ブロンズマトリックスに第3元素を添加したNb₃Sn線材の作製と超伝導特性」では、NbコアにTaを添加し、5.0原子% SnブロンズマトリックスにGe、Si、P、Al、Zn、Mn、Ni、Bを加えた中心安定化銅形の線材を作製し、磁化履歴損失、臨界電流密度特性、臨界温度特性および加工性に関する検討を加え以下の事項を明らかにした。

(a) コア径：0.5 μm、500℃×100h Nb₃Sn生成熱処理線材において、

Ge、Niの添加は磁化履歴損失、臨界電流密度の両特性を改善し、P、Si、Mn、Bの添加は磁化履歴損失を、Znの添加は、臨界電流密度特性のみを改善させる。Alの添加は両特性共に改善がみられなかった。また、Al、Zn、Bの添加は加工性を悪化させた。Geの添加が磁化履歴損失、臨界電流密度特性および加工性の点で最も優れていた。

(b) 臨界温度に関しては、Bのみ明瞭な向上がみられたが、他の元素は明らかな変化はみられなかった。コア径が小さくなると臨界温度が低下した。また、Nb₃Sn生成熟処理温度が高い方が、臨界温度は高い。

4. 第4章「TaとGeを同時添加したNb₃Sn線材の作製とその超伝導等の特性」では、NbコアにTaを添加し、5.0原子% Snブロンズへ、0.25、0.5、1.0、2.0及び5.0原子%のGe元素を添加した線材を作製した。さらに、加工性を高めるためにブロンズ中のSn濃度を2.7原子%に低減させた線材も作製した。この線材においても、NbコアにTaを添加しブロンズ中に1または2原子%のGe元素を添加した。これらの作製した線材の、磁化履歴損失、結合損失、臨界電流密度、交流クエンチ電流特性、臨界電流の耐曲げ歪み特性、および加工性について測定検討を加え、次の事項を明らかにした

(a) Sn濃度が5.0原子%の線材においては、磁化履歴損失、臨界電流密度特性、および加工性の点から、1原子%のGeの添加が最適であり、2原子%のGeを添加すると明らかに加工性は劣化した。

(b) このため、Sn濃度を1/2に低減し、2原子%のGeを添加した

線材を作製した。加工性は明らかに改善され、Nbコア径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下まで容易に加工可能である。磁化履歴損失、臨界電流密度特性の両特性な観点から、最適なコア径は、 $0.25\ \mu\text{m}$ であり、研究開発前の従来材に比べ、磁化履歴、臨界電流密度の両特性の点で、約20倍向上した。

(c) 臨界電流の耐曲げ歪み特性については、曲げ歪み負荷時の、耐歪み性は、線材表面での曲げ歪み1%以上で劣化がみられ、従来材と変わらないが、可逆限界曲げ歪み特性が飛躍的に改善され、3.8%の曲げ歪みを経験しても臨界電流は劣化せず、従来材の約4倍の耐曲げ歪み限界値である。

(d) 交流通電時のクエンチ電流はNb-Ti線材にみられる1 T以下の低磁界不安定性がみられず、直流での臨界電流と変化がみられなかった。

5. 第5章「導体およびコイルの作製とその安定性」では、実際の電力機器への応用に不可欠な電流容量の大容量化のために線材を撚線した導体を作製し、その交流通電特性、耐曲げ歪み特性について検討した。また、小コイルを作製し、交流通電試験を行った。特に、交流用のNb-Ti線材との比較において、Nb₃Sn線材の安定性の優位性を確認するために臨界電流の温度依存性を測定し安定性の検討を行った。以上の検討から以下の事項を明らかにした。

(a) 2重撚りした導体の交流通電特性においても素線の場合と同じように直流通電時の臨界電流と殆ど変化がみられなかった。2 kA級の導体を開発でき、これは世界最高級の電流容量である。

(b) 撚線における臨界電流の可逆限界曲げ歪み特性は、素線間の滑

り現象により緩和され、表面歪み約10%まで臨界電流の劣化はみられない。これらの基礎特性を基に熱処理してから巻き線する、いわゆるWind & React法により小コイルを作製し、劣化なく、0.5 T程度の交流磁界を発生できることを確認した。

(d) Nb-TiおよびNb₃Sn線材の臨界電流の温度依存性を測定し、通常の機器が運転される負荷率60%では、Nb₃Sn線材はNb-Ti線材より温度マージンは約2倍で、約1.5 K大きいことが明らかになり、Nb₃Sn線材の熱的高安定性が実証された。

6. 第6章「高磁界対応Nb-Taコア線材の作製と超伝導特性および高磁界マグネットへの応用」では、パルス運転されるトカマク型核融合炉のセンターソレノイドコイル用の導体として、12程度での高臨界電流密度特性と、低磁化履歴損失が求められるため、NbにTa元素を添加した線材を応用した。また、これらの線材で13 T級の超伝導マグネットを作製し、以下の点を明らかにした。

(a) NbコアへのTa元素の添加により高磁界下における磁化履歴損失は約2/3以下となった。また、12 Tでの臨界電流密度も約15%向上した。

(b) TaのNbコアへの添加による臨界電流密度の向上により従来よりコンパクトな高磁界超伝導マグネットの実現が可能となり液体ヘリウムの使用量が従来の約2/3になった。

8. 第7章「結論」では、本研究で得られた成果について要約した。

審査結果の要旨

従来、超伝導線材・導体はその交流損失が大きいために直流応用分野でしか用いられなかった。しかし電力機器の殆どは商用周波数領域で使われており、ジュール損失がゼロで、高電流密度等の特長を有する超伝導材料の応用拡大のためには超伝導線材・導体の交流損失の低減が不可欠であった。

本論文はこのような問題点を解決し、低損失、高電流密度、高安定の3特性を有するNb₃Sn線材の開発製造、及びその応用について纏めたもので全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、Nbコアに合金元素を添加したブロンズ法Nb₃Sn線材の作製と超伝導特性について述べている。ブロンズ中のSn濃度を従来材の約2/3にすることにより線材の加工性を改善し、フィラメント径を1 μm以下迄容易に加工できるようにした。また、NbコアへのTa元素の添加により純Nbに見られるリボン状の変形を抑制し、フィラメント間に生じる近接効果を抑制し交流損失の最も大きな成分であるヒステリシス損失を約2/3に低減した。ブロンズ比及び線材の断面構成の最適化も行っている。更にSnメッキによる外部拡散により超伝導特性を更に向上させている。

第3章では、ブロンズマトリックスに第3元素を添加したNb₃Sn線材の作製と超伝導特性について述べている。Ge, Si等の8種類の元素をブロンズマトリックス中に添加した線材を作製評価し、Geの添加がヒステリシス損失の低減及び臨界電流密度の向上のためには最も有効であり、その原因がNb₃Sn層の周りに高抵抗なGe化合物が生成されるためであるとしている。

第4章では、TaとGeを同時添加したNb₃Sn線材の作製とその超伝導特性等について述べている。加工性の改善のためにブロンズ中のSnを2.7at%まで低濃度化し、Geを2at%添加した線材の超伝導特性が最も優れており、研究開発前の従来材に比べヒステリシス損失、臨界電流密度の両特性の点で、約20倍向上している。また、Nb₃Sn線材の欠点であった歪みに対して臨界電流特性が敏感であることも改善され、従来材の約4倍である4%の曲げ歪みを与えても劣化が生ぜず、Nb₃Snの欠点を解消している。

第5章では、導体及びコイルの作製とその安定性について述べている。臨界電流の温度依存性を測定することにより、交流用Nb-Ti線材に比べ、Nb₃Sn線材は負荷率60%で温度マージンが約2.4K高いことを明らかにしている。また、2重燃線及び小コイルを作製し、2 kAの交流通電、0.3 Tの交流磁界を発生させている。

第6章では、高磁界対応Nb-Taコア線材の作製と超伝導特性及び高磁界マグネットへの応用について述べている。ヒステリシス損失と12 Tでの臨界電流密度特性を改善した導体を工業化させている。また、開発線材を用い14 T級のコンパクトな超伝導マグネットも応用開発している。

第7章の結論は総括である。

以上要するに、本論文はNbコア、ブロンズマトリックスの合金化と線材断面構成等の最適化により交流損失を著しく低減させたNb₃Sn超伝導導体の開発とその応用について示したものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。